

P

AN 1986:574060 CAPLUS  
 DN 105:174060  
 ED Entered STN: 15 Nov, 1986  
 TI Epoxy resin adhesives for moist concrete  
 IN Kuramoto, Hiroyoshi; Watanabe, Kiyoshi  
 PA Toray Thiokol Co., Ltd., Japan  
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 9 pp.  
 CODEN: JKXXAF

DT Patent  
 LA Japanese  
 IC ICM C09J003-16  
 ICS C08G059-40

CC 38-3 (Plastics Fabrication and Uses)  
 FAN. CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 61148280	A2	19860705	JP 1984-270620	19841224
	JP 63055551	B4	19881102		
PRAI	JP 1984-270620		19841224		

# CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 61148280	ICM	C09J003-16
	ICS	C08G059-40
	IPCI	C09J0003-16 [ICM,4]; C08G0059-40 [ICS,4]; C08G0059-00 [ICS,4,C*]
	IPCR	C08G0059-00 [I,C*]; C08G0059-40 [I,A]

AB Adhesives comprising an epoxy resin, a highly crosslinked polysulfide polymer containing  $\geq 2$  thiol groups and crosslinked with  $\geq 5$  mol% crosslinking agent, a primary amine or modified primary amine, and a tertiary amine have low viscosity, good adhesion to moist concrete surfaces, and quick hardening at low temperature Thus a mixture of Epomik

# R-130

(I) 100, 60:40 (mol) polysulfide-trichloropropane mixture 35, pentaethylenhexamine 10, and 2,4,6-tris(dimethylaminomethyl)phenol 5 parts was used to adhere a mortar (dipped 24 h in water) and cured at 20° in 90-100% relative humidity to give an adhered mortar having flexural adhesive strength 63 and 48 kg/cm<sup>2</sup> after 2 days and 7 days, resp., and tensile shearing strength after cured 24 h at 5° 53 kg/cm<sup>2</sup>, vs. 8, 10, and 3, resp., for a 100:9 I-diethylenetriamine mixture adhesive.

ST moist concrete epoxy resin adhesive; polysulfide pentaethylenhexamine methylaminomethylphenol epoxy adhesive; cold curable epoxy resin adhesive

IT Concrete  
 (adhesives for moist, bisphenol A epoxy resin-polysulfide-primary amine-tertiary amine blends as)

IT Amines  
 RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)  
 (bisphenol A epoxy resin-polysulfide blends, adhesives, low-viscosity, low-temperature curable, moist-concrete adhesion of)

IT Adhesives  
 (bisphenol A epoxy resin-polysulfide-primary amine-tertiary amine blends, low-viscosity, low-temperature curable, moist-concrete adhesion of)

IT Polysulfides  
 RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)  
 (highly crosslinked, bisphenol A epoxy resin-primary amine-tertiary amine blends, adhesives, low-viscosity, low-temperature curable, moist concrete adhesion of)

IT Epoxy resins  
 RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)  
 (polysulfide-primary amine-tertiary amine blends, adhesives, low-viscosity, low-temperature curable, moist-concrete adhesion of)

IT Crosslinking agents  
 (trichloropropane, for polysulfides, for epoxy resin adhesives)

IT 90-72-2  
 RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)  
 (bisphenol A epoxy resin-polysulfide-primary amine blends, adhesives,  
 low-viscosity, low-temperature curable, moist-concrete adhesion of)

IT 50-00-0D, Formaldehyde, reaction products with m-xylenediamine and phenol  
 95-48-7D, reaction products with 1,3-bis(aminomethyl)cyclohexane and  
 formaldehyde 99-98-9 100-46-9, Benzenemethanamine 101-77-9  
 108-45-2, 1,3-Benzenediamine 108-95-2D, Phenol, reaction products with  
 m-xylenediamine and formaldehyde 112-24-3D, reaction products  
 with glycidyl Ph ether 122-60-1D, reaction products with  
 triethylenetetramine 1477-55-0, 1,3-Benzenedimethanamine 1477-55-0D,  
 1,3-Benzenedimethanamine, reaction products with phenol and formaldehyde  
 2579-20-6, 1,3-Cyclohexanedimethanamine 2579-20-6D, 1,3-  
 Cyclohexanedimethanamine, reaction products with o-cresol and formaldehyde  
 4067-16-7

RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)  
 (bisphenol A epoxy resin-polysulfide-tertiary amine blends, adhesives,  
 low temperature-curable, low-viscosity, moist-concrete adhesion of)

IT 25735-29-9  
 RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)  
 (crosslinking agents, for polysulfides, for epoxy resin adhesives)

IT 25068-38-6  
 RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)  
 (polysulfide-primary amine-tertiary amine blends, adhesives,  
 low-temperature-curable, low-viscosity, moist-concrete adhesion of)

DERWENT-ACC-NO: 1986-216205

DERWENT-WEEK: 198633

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Epoxy! resin adhesive compsn. with low viscosity  
comprises epoxy! resin, highly crosslinked polysulphide  
polymer and prim. and tert. amine(s)

PATENT-ASSIGNEE: TORAY THIOKOL CO[THIO]

PRIORITY-DATA: 1984JP-0270620 (December 24, 1984)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAINIPC
<u>JP 61148280 A</u>	July 5, 1986	N/A	009	N/A
JP 88055551 B	November 2, 1988	N/A	000	N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 61148280A	N/A	1984JP-0270620	December 24, 1984

INT-CL (IPC): C08G059/40, C09J003/16

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 61148280A

BASIC-ABSTRACT:

Adhesive compsn. comprises (A) epoxy resin having at least 2 epoxy gps. (B) highly crosslinked polysulphide polymer having at least 2 thiol gps. (C) prim. amine or modified prim. amine and (D) tert. amine.

(A) is pref. epoxy resin prepd. by addn. reaction of polyol (e.g. bisphenol A or F, halogenated bisphenol A or F, resorcinol, hydroquinone, pyrocatechol, 4,4'-dihydroxybisphenol or 1,5-dihydroxynaphthalene) with epichlorohydrin, epoxy resin prepd. by addn. reacting polyol (e.g. ethylene glycol, propylene glycol or glycerol) with epichlorohydrin, epoxy resin prepd. by addn. reacting oxybenzoic acid or phthalic acid with epichlorohydrin, etc. Polysulphide polymer is pref. (I) where R and R' are each independently alkyl contg.  $\geq$  SH gps., x is 1.5-2.6 in ave., m is zero or 1, n is zero or 1, and n is  $\geq$  20) of ave. mol. wt. of 500-2,000 and contains 20-60 mol.% of crosslinking agent polyfunctional haloalkyl to introduce gp. of (A), (B), (C), etc. Prim. amine in (C) is pref. diethylene triamine, triethylene tetramine, tetraethylene pentamine or pentaethylene hexamine; isophorone diamine cyclohexylamine, etc. Modified prim. amine is prim. amine modified by glycidylallyl ether, glycidylbutyl ether or glycidylphenyl ether or dehydrated condensation prod. of prim. amine, phenol and aldehyde. (D) is pref. N,Ndimethyldodecyl amine, N,N,N',N'-tetramethylhexamethylene diamine, N-methyl piperidine, etc.

USE/ADVANTAGE - Adhesive compsn. has low viscosity and it is firmly bonded to wet surface of concrete even at lower temp. It is useful for repairing cracks developed through concrete structure, clearance between raised surface layer from substrate concrete or for protecting coating on concrete floor, for bonding tiles on concrete or bonding existing concrete structure with new concrete structure.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: POLYEPOXIDE RESIN ADHESIVE COMPOSITION LOW VISCOSITY COMPRISE  
POLYEPOXIDE RESIN HIGH CROSSLINK POLYSULPHIDE POLYMER PRIMARY TERT  
AMINE

DERWENT-CLASS: A21 A81 A93 G03

PAT-NO: JP361148280A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 61148280 A  
TITLE: EPOXY RESIN ADHESIVE  
PUBN-DATE: July 5, 1986

INVENTOR-INFORMATION:  
NAME  
KURAMOTO, HIROYOSHI  
WATANABE, KIYOSHI

ASSIGNEE-INFORMATION:  
NAME COUNTRY  
TORAY CHIOKOOLE KK N/A

APPL-NO: JP59270620

APPL-DATE: December 24, 1984

INT-CL (IPC): C09J003/16, C08G059/40

US-CL-CURRENT: 525/535

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide the titled adhesive, composed of an epoxy resin, a thiol- containing highly crosslinked polysulfide polymer, a (modified) primary amine and a tertiary amine, having low viscosity, binding firmly to wet concrete surface, and curable rapidly at a low temperature.

CONSTITUTION: The objective adhesive is composed of (A) an epoxy resin having  $\geq 2$  epoxy groups in the molecule, (B) a highly crosslinked polysulfide polymer crosslinked with  $\geq 5\text{mol}\%$  crosslinking agent (preferably polyfunctional alkyl halide) and having  $\geq 2$  thiol groups in the molecule [preferably a polymer of formula (R is alkyl constaining  $0\sim 3$  ether groups and  $0\sim 2$  thiol groups; x is  $1\sim 3$ ; n is  $1\sim 20$ ) having an average molecular weight of  $300\sim 7,000$ ] (C) a (modified) primary amine (e.g. diethylenetriamine), and (D) a tertiary amine (e.g. N,Ndimethyldodecylamine).

COPYRIGHT: (C)1986,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-148280

⑪ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)7月5日

C 09 J 3/16  
C 08 G 59/40

7102-4J  
6946-4J

審査請求 有 発明の数 1 (全9頁)

⑭ 発明の名称 エポキシ樹脂接着剤

⑮ 特 願 昭59-270620

⑯ 出 願 昭59(1984)12月24日

⑰ 発 明 者 蔵 本 博 義 市原市有秋台西1丁目3番1号

⑱ 発 明 者 渡 辺 清 市原市有秋台東3丁目1番

⑲ 出 願 人 東レテオコール株式会社 東京都中央区日本橋本石町3丁目6番地

⑳ 代 理 人 弁理士 大 村 昇

明 細 書

1. 発明の名称

エポキシ樹脂接着剤

2. 特許請求の範囲

(A) 分子中に少なくとも2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂、(B) 5モル%以上の架橋剤で架橋された分子中に少なくとも2個以上のチオール基を有する高架橋度ポリサルファイド重合体、(C) 一般アミン類または変性一般アミン類および、(D) 三酸アミン類からなるエポキシ樹脂接着剤。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明はエポキシ樹脂接着剤に関するものである。さらに詳しくは、低粘度で、しかもコンクリート盛潤面に強力に接着し、低温で速やかに硬化するエポキシ樹脂接着剤に関するものである。

【従来の技術】

エポキシ樹脂は、優れた接着性や耐薬品性、耐久性などを有するため、塗料、電気部品、接着剤

などとして広く用いられている。エポキシ樹脂接着剤は、金属、ガラス、セラミックス、木材、コンクリート、プラスチックなどの多くの素材に良く接着し、電気・電子部品用接着剤、土木・建築用接着剤、航空機用接着剤などとして使われている。特に、エポキシ樹脂は、耐アルカリ性が良好で、適当な硬化剤や変性剤を配合すれば、強靱で可とう性を持った硬化物が得られ、しかもコンクリートとのぬれが良いことから、コンクリートの亀裂注入補修用接着剤、コンクリートの浮き補修用接着剤、コンクリート床の保護被膜、タイル用接着剤、新田コンクリートの打ち継ぎ用接着剤などとして使用されている。しかし、従来より市販されている土木・建築用接着剤は、低温、特に、5℃以下での硬化が遅く、コンクリート乾燥面に対しては接着力が強いが、コンクリート盛潤面に対しては接着力が大きく低下する傾向があった。

土木・建築用接着剤では、接着剤の粘度が作業性や接着性に大きな影響を及ぼす。低粘度のエポキシ樹脂接着剤は、施工性が良く、コンクリート

の細かな亀裂に浸透して接着性を向上させる。通常、エポキシ樹脂では、粘度を低下させる方法として、反応性または非反応性希釈剤を混合させる方法が一般的であるが、希釈剤の混合は硬化物強度、耐水性、耐熱性、耐薬品性などを低下させるので好ましい方法ではない。このため、より高性能のエポキシ樹脂接着剤として、希釈剤を含まず、低粘度で接着力の強いエポキシ樹脂接着剤が望まれていた。

コンクリートに接着するエポキシ樹脂接着剤としてエポキシ樹脂とポリアミド樹脂の混合物が知られている。しかし、ポリアミド樹脂は粘度が高く、低粘度でコンクリート湿潤面に良く接着するエポキシ樹脂接着剤を得ることは困難であった。しかも、ポリアミド樹脂を配合したエポキシ樹脂接着剤は、5℃以下での硬化が遅く、ポリアミド樹脂を冬用のエポキシ樹脂接着剤として用いるのは問題が多かった。

また、ポリアミン類を硬化剤とするエポキシ樹脂接着剤はコンクリート用接着剤として知られて

いる。しかし、ポリアミン系エポキシ樹脂接着剤は、ポリアミン系硬化剤のエポキシ樹脂主剤への混合量を厳密にしないと所定の性能を発揮しにくく、しかも、水分や湿気の影響を大きく受けるので、高湿度下で使用すると硬化不良を起こすことが多かった。さらに、ポリアミン系エポキシ樹脂接着剤も5℃以下での硬化が遅く、ポリアミン系エポキシ樹脂接着剤を冬用のエポキシ樹脂接着剤として用いるのは問題が多かった。

架橋剤の含有量が2モル%のポリサルファイド重合体をエポキシ樹脂接着剤組成物として用いると、低粘度でしかもコンクリート湿潤面に対する接着性の良いエポキシ樹脂接着剤が得られることが知られている。しかし、架橋剤の含有量が2モル%のポリサルファイド重合体を配合したエポキシ樹脂接着剤組成物は、低温での硬化が遅く、厳寒期に使用すると硬化が遅すぎる欠点があった。

エポキシ樹脂の硬化速度を速くする方法としてポリチオール化合物をエポキシ樹脂に配合する方法が知られている。たとえば、ポリアルキレング

- 3 -

リコール型ポリチオール化合物やエステル型ポリチオール化合物をエポキシ樹脂組成物として用いると硬化が速くなる。しかし、ポリアルキレングリコール型ポリチオール化合物を配合したエポキシ樹脂接着剤は耐水接着性が非常に悪く、コンクリート湿潤面に対する接着剤として使用するのとは不可能であった。また、エステル型ポリチオール化合物を配合したエポキシ樹脂接着剤はアルカリに非常に弱く、その硬化物はアルカリ溶液に溶解する。コンクリート表面はpH11以上のアルカリ性であるので、エステル型ポリチオール化合物を配合したエポキシ樹脂接着剤はコンクリートの接着剤として使用することができない。

【発明が解決しようとする問題点】

本発明者らは、低粘度で、しかもコンクリート湿潤面に強力に接着し、低温で速やかに硬化するエポキシ樹脂接着剤について鋭意検討を重ねた結果、5モル%以上の架橋剤で架橋された高架橋度ポリサルファイド重合体と一級アミン類または変性一級アミン類および三級アミン類をエポキシ樹

- 4 -

脂接着剤組成物として用いると、低粘度で、しかもコンクリート湿潤面に強力に接着し、低温で速やかに硬化するエポキシ樹脂接着剤が得られることを見だし、本発明に到達した。

【問題点を解決するための手段】

本発明は、次の構成をとる。

(A) 分子中に少なくとも2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂、(B) 5モル%以上の架橋剤で架橋された分子中に少なくとも2個以上のチオール基を有する高架橋度ポリサルファイド重合体、(C) 一級アミン類または変性一級アミン類および、(D) 三級アミン類からなるエポキシ樹脂接着剤。

本発明のエポキシ樹脂は、分子中に少なくとも2個以上のエポキシ基を有するものであり、たとえば、ビスフェノールA、ビスフェノールAD、ハロゲン化ビスフェノールA、ビスフェノールF、ハロゲン化ビスフェノールF、レゾルシノール、ハイドロキノン、ピロカテコール、4, 4'-ジヒドロキシビスフェノール、1, 5-ジヒドロ

キシナフタリンなどの多価フェノールにエピクロロヒドリンを付加させて得られるエポキシ樹脂、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンなどの多価アルコールにエピクロロヒドリンを付加させて得られるエポキシ樹脂、オキシ安息香酸、フタル酸などにエピクロロヒドリンを付加させて得られるエポキシ樹脂、ブタジエン誘導体やシクロヘキセン誘導体などを適当な過酸化剤で酸化して得られるエポキシ樹脂、アニリン、キシレンジアミンなどのアミン類にエピクロロヒドリンを付加させて得られるエポキシ樹脂などがある。

本発明のポリサルファイド重合体は、分子中に合計2個以上のチオール基をもつポリサルファイド重合体であり、たとえば、ビス(ジクロロエチル)ホルマールと多硫化ナトリウムおよび適当な架橋剤の反応によって合成される。

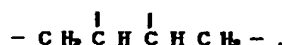
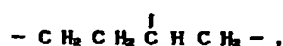
さらに、本発明のポリサルファイド重合体は、この重合体に対し5モル%以上の架橋剤で架橋されたものである。架橋剤が5モル%以上ならば接

- 7 -

されるポリサルファイド重合体であり、通常、平均分子量は500~2000、架橋剤の含有量は20~80モル%のものが用いられる。

本発明で使用されるポリサルファイド重合体で用いられる架橋剤としては、主として多官能性ハロゲン化アルキルが使用され、3個あるいは4個の脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基としてポリサルファイド重合体の架橋点を形成する。

架橋点を形成する炭化水素基としては、



- 9 -

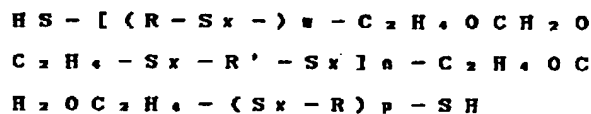
着剤は低温でも硬化が遅くならず、融解期でも自在に使用できる。架橋剤が5モル%未満ならば、低温で硬化が遅くなるため融解期の使用は好ましくない。

さらに、本発明で用いられる好ましいポリサルファイド重合体としては、一般式



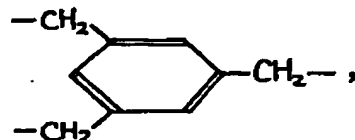
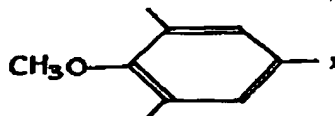
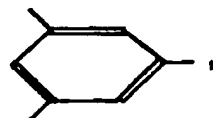
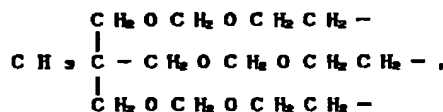
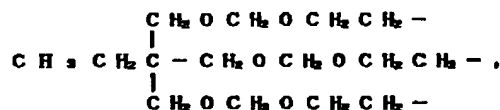
(ただし、Rはエーテル基を0~3個含むチオール基を0~2個含むアルキル基であり、xの平均は1.0~3.0、nは1~20である)で示されるポリサルファイド重合体であり、平均分子量は300~7000、架橋剤の含有量は5~100モル%である。

さらに好ましくは、一般式



(ただし、R、R'はチオール基を0~2個含むアルキル基であり、xの平均は1.5~2.5、m、pは0または1、nは1~20である)で示

- 8 -



等があげられる。

本発明では、エポキシ樹脂に、高架橋度ポリサ

ルファイド重合体のほかに、一級アミン類または変性一級アミン類および三級アミン類が共に配合される。

本発明で使用される一級アミン類としては、たとえば、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミンなどの脂肪族一級アミン類、イソフォロンジアミン、シクロヘキシルアミン、1, 2-ジアミノシクロヘキサン、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタンなどの脂環族一級アミン類、m-キシレンジアミン、アニリン、p, p'-ジアミノジフェニルメタン、m-フェニレンジアミン、4, 4'-メチレンジアニリン、ベンジルアミンなどの芳香環をもつ一級アミン類などが例示される。

本発明で使用される変性一級アミン類としてはたとえば、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1, 2-ジアミノシクロヘキサン、

- 11 -

の芳香族三級アミン類などが例示される。

また、本発明で使用されるアミン類として、同一分子中に一級アミノ基と三級アミノ基が存在している化合物、たとえば、1-(2-アミノエチル)ピペラジン、N, N-ジメチル-p-フェニレンジアミン、N, N-ジメチルアミノ-n-プロピルアミンなどを一級アミン類と三級アミン類の混合物のかわりに使用することができる。また、同一分子中に一級アミノ基と三級アミノ基が存在している化合物を一級アミン類のかわりに使用することもできる。

本発明において、前記エポキシ樹脂に対するポリサルファイド重合体の配合量は、エポキシ樹脂の種類によって異なるが、通常、エポキシ樹脂100重量部に対して5~100重量部、好ましくは、10~70重量部用いられる。

本発明において、アミン類の配合量は、アミン類の種類によって異なるが、ふつう、一級アミン類または変性一級アミン類はエポキシ樹脂100重量部に対して3~30重量部、三級アミン類は

m-キシレンジアミン、p, p'-ジアミノジフェニルメタンなどの一級アミン類をグリシジルアリルエーテル、グリシジルブチルエーテル、グリシジルフェニルエーテルなどで変性したエポキシ変性一級アミン類、または、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ビスヘキサメチレントリアミン、m-キシレンジアミン、1, 2-ジアミノシクロヘキサン、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、アニリン、p, p'-ジアミノジフェニルメタンなどの一級アミン類とフェノール類およびアルデヒド類を反応させて得られる脱水縮合物などが例示される。

本発明で用いられる三級アミン類としては、たとえば、N, N-ジメチルデシルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルヘキサメチレンジアミンなどの脂肪族三級アミン類、N-メチルピペラジン、N, N'-ジメチルピペラジンなどの脂環族三級アミン類、ベンジルジメチルアミン、ジメチルアミノメチルフェノール、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノールなど

- 12 -

エポキシ樹脂100重量部に対して2~20重量部用いられる。

本発明のエポキシ樹脂接着剤においては、必要に応じて、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、三フッ化ホウ素モノエチルアミン錯塩、2-エチルヘキサミン酸などの酸性化合物を可使時間コントロール剤として配合することができる。これらの酸性化合物の配合量は、希望する可使時間の長さによって変化するが、通常、エポキシ樹脂100重量部に対して0.5~5.0重量部配合される。

本発明のエポキシ樹脂接着剤においては、必要に応じて、亜鉛末、アルミニウム粉、カーボンブラック、ガラス繊維、酸化チタン、酸化鉄、シリカ、コールドール、タルク、炭酸カルシウム、ペンナイト、ポリエチレン粉末、マイカなどの充填材増量材、顔料、補強材などを添加することができる。

#### 【発明の効果】

本発明のエポキシ樹脂接着剤においては、エポキシ樹脂と高架橋度ポリサルファイド重合体のほ



かに、一級アミン類または変性一級アミン類と三級アミン類とを共に配合することを特徴とする。

一級アミン類または変性一級アミン類を単独で配合したエポキシ樹脂接着剤は、コンクリート界面ではほとんど硬化せず、コンクリート用接着剤として使用することは不可能であり、一方、三級アミン類を単独で配合したエポキシ樹脂接着剤は、最終的な接着強度はかなり高いが、コンクリート界面に対する接着強度の発現のスピードが遅く、しかも、コンクリート表面の水分の影響を大きく受ける傾向がある。

一級アミン類または変性一級アミン類と三級アミン類とを共に配合すると、低粘度で、しかもコンクリート界面に強力に接着し、低温で速やかに硬化するという優れた接着剤となるという顕著な効果が生ずる。

本発明の接着剤は、このような優れた性質を有するため、工業用および土木・建築用接着剤として広く利用することができ、特に、厳寒期のコンクリート界面接着に好適である。

- 15 -

実施例 1 において、ペンタエチレンヘキサミンのかわりに、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサンを10重量部を混合して、モルタルに対する曲げ接着強さ(湿潤条件)と5℃で24時間硬化後の冷間圧延鋼板に対する引張りせん断接着強さを測定した。結果は表1にまとめた。

#### 実施例 3

実施例 1 において、ペンタエチレンヘキサミンのかわりに、m-キシレンジアミンを10重量部を混合して、モルタルに対する曲げ接着強さ(湿潤条件)と5℃で24時間硬化後の冷間圧延鋼板に対する引張りせん断接着強さを測定した。結果は表1にまとめた。

#### 参考例 1

グリシジルフェニルエーテル100重量部とトリエチレントトラミン100重量部を混合し、室温で4時間攪拌してグリシジルフェニルエーテルとトリエチレントトラミンのアダクト(以下、変性トリエチレントトラミンという)を得た。

#### 実施例 4

#### 【実施例】

次に、実施例および比較例をあげて本発明を説明する。

#### 実施例 1

ビスフェノールA型エポキシ樹脂(三井石油化学エポキシ樹脂、商品名"EPOMIK R-130"、エポキシ当量:183~193)100重量部に、架橋剤としてトリクロロプロパンを40モル%含むポリサルファイド重合体35重量部、ペンタエチレンヘキサミン10重量部、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール5重量部を混合し、20℃の水に1日浸せきして十分に水を含んだモルタルを接着した。接着したモルタルを常温多湿(20℃±1℃、湿度90~100%)条件下で所定の時間、養生をして曲げ接着強さを測定した。結果は表1にまとめた。さらに、5℃で24時間硬化後の冷間圧延鋼板に対する引張りせん断接着強さを測定した。結果は表1にまとめた。

#### 実施例 2

実施例 1 において、ペンタエチレンヘキサミンのかわりに、変性トリエチレントトラミンを10重量部を混合して、モルタルに対する曲げ接着強さ(湿潤条件)と5℃で24時間硬化後の冷間圧延鋼板に対する引張りせん断接着強さを測定した。結果は表1にまとめた。

#### 比較例 1

ビスフェノールA型エポキシ樹脂(三井石油化学エポキシ樹脂、商品名"EPOMIK R-130"、エポキシ当量:183~193)100重量部に、ジエチレントリアミン9重量部を混合して、モルタルに対する曲げ接着強さ(湿潤条件)と5℃で24時間硬化後の冷間圧延鋼板に対する引張りせん断接着強さを測定した。結果は表1にまとめた。

#### 参考例 2

フェノール88重量部とm-キシレンジアミン136重量部を十分混合した後、35%ホルマリン(ホルムアルデヒドとして30重量部)を滴下して、80℃で4時間反応させた。滴下終了後、

さらに90℃で4時間反応させた。反応終了後、減圧で脱水して、フェノール、ホルムアルデヒド、*m*-キシレンジアミンの脱水縮合物（以下、フェノール変性キシレンジアミンという）を得た。

#### 実施例 5

ビスフェノールA型エポキシ樹脂（三井石油化学エポキシ樹脂、商品名“EPOMIK R-130”、エポキシ当量：183～193）100重量部に、硬化剤としてトリクロロプロパンを40モル%含むポリサルファイド重合体30重量部、フェノール変性キシレンジアミン10重量部、2,4,6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール10重量部を混合し、20℃の水に1日浸せしめて十分に水を含んだモルタルを接着した。接着したモルタルを常温多湿（20℃±1℃、湿度90～100%）条件下で所定の時間、養生をして曲げ接着強さを測定した。結果は表1にまとめた。5℃で24時間硬化後の冷間圧延鋼板に対する引張りせん断接着強さを測定した。結果は表1にまとめた。

- 19 -

実施例5において、フェノール変性キシレンジアミンのかわりに、*N*, *N*-ジメチル-*p*-フェニレンジアミンを10重量部を混合して、モルタルに対する曲げ接着強さ（強調条件）と5℃で24時間後の冷間圧延鋼板に対する引張りせん断接着強さを測定した。結果は表1にまとめた。

#### 実施例 6

実施例5において、フェノール変性キシレンジアミンのかわりに、*m*-フェニレンジアミンを10重量部を混合して、モルタルに対する曲げ接着強さ（強調条件）と5℃で24時間後の冷間圧延鋼板に対する引張りせん断接着強さを測定した。結果は表1にまとめた。

#### 実施例 8

実施例5において、フェノール変性キシレンジアミンのかわりに、*p*, *p'*-ジアミノジフェニルメタンを10重量部を混合して、モルタルに対する曲げ接着強さ（強調条件）と5℃で24時間硬化後の冷間圧延鋼板に対する引張りせん断接着強さを測定した。結果は表1にまとめた。

- 21 -

#### 参考例 3

オークレゾール108重量部と1,3-ビス（アミノメチル）シクロヘキササン142重量部を十分混合した後、35%ホルマリン（ホルムアルデヒドとして30重量部）を滴下して、80℃で5時間反応させた。滴下終了後、さらに90℃で5時間反応させた。反応終了後、減圧で脱水して、オークレゾール、ホルムアルデヒド、1,3-ビス（アミノメチル）シクロヘキササンの脱水縮合物（以下、クレゾール変性ビス（アミノメチル）シクロヘキササンという）を得た。

#### 実施例 6

実施例5において、フェノール変性キシレンジアミンのかわりに、クレゾール変性ビス（アミノメチル）シクロヘキササンを10重量部を混合して、モルタルに対する曲げ接着強さ（強調条件）と5℃で24時間硬化後の冷間圧延鋼板に対する引張りせん断接着強さを測定した。結果は表1にまとめた。

#### 実施例 7

- 20 -

#### 参考例 4

フェノール94重量部と1,2-ジアミノシクロヘキササン228重量部を十分混合した後、35%ホルマリン（ホルムアルデヒドとして60重量部）を滴下して、室温で4時間反応させた。滴下終了後、さらに80℃で2時間反応させた。反応終了後、減圧で脱水して、フェノール、ホルムアルデヒド、1,2-ジアミノシクロヘキササンの脱水縮合物（以下、フェノール変性ジアミノシクロヘキササンという）を得た。

#### 比較例 2

ビスフェノールA型エポキシ樹脂（三井石油化学エポキシ樹脂、商品名“EPOMIK R-130”、エポキシ当量：183～193）100重量部に、フェノール変性ジアミノシクロヘキササン40重量部を混合して、モルタルに対する曲げ接着強さ（強調条件）と5℃で24時間硬化後の冷間圧延鋼板に対する引張りせん断接着強さを測定した。結果は表1にまとめた。

#### 実施例 10

- 22 -

架橋剤としてトリクロロプロパンを40モル%含むポリサルファイド重合体75重量部、m-キシレンジアミン15重量部、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール10重量部を混合し、これを硬化剤とした。主剤として、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(三井石油化学エポキシ樹脂、商品名"EPOMIK R-130"、エポキシ当量:183~193)を使用した。主剤と硬化剤の混合比を2/1に固定して、実施例1と同様にして、モルタルに対する曲げ接着強さ(握潤条件)を測定した。結果は表2にまとめた。

#### 実施例 11

実施例10において、m-キシレンジアミンの配合量を35重量部に变化させ、モルタルに対する曲げ接着強さ(握潤条件)を測定した。結果は表2にまとめた。

#### 実施例 12

架橋剤としてトリクロロプロパンを40モル%含むポリサルファイド重合体80重量部、ベンジ

- 23 -

N, N-ジメチル-p-フェニレンジアミン15重量部を混合し、実施例1と同様にしてモルタルに対する曲げ接着強さ(握潤条件)を測定した。結果は表2にまとめた。

#### 比較例 3

実施例10において、m-キシレンジアミンの配合量をゼロにして、モルタルに対する曲げ接着強さ(握潤条件)を測定した。結果は表2にまとめた。

#### 比較例 4

実施例10において、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノールの配合量をゼロにして、モルタルに対する曲げ接着強さ(握潤条件)を測定した。結果は表2にまとめた。

#### 比較例 5

実施例12において、ベンジルアミンの配合量をゼロにして、モルタルに対する曲げ接着強さ(握潤条件)を測定した。結果は表2にまとめた。

#### 比較例 6

ルアミン20重量部、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール20重量部を混合し、これを硬化剤とした。主剤として、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(三井石油化学エポキシ樹脂、商品名"EPOMIK R-130"、エポキシ当量:183~193)を使用した。主剤と硬化剤の混合比を2/1に固定して、実施例1と同様にしてモルタルに対する曲げ接着強さ(握潤条件)を測定した。結果は表2にまとめた。

#### 実施例 13

実施例12において、ベンジルアミンの配合量を10重量部に变化させ、モルタルに対する曲げ接着強さ(握潤条件)を測定した。結果は表2にまとめた。

#### 実施例 14

ビスフェノールA型エポキシ樹脂(三井石油化学エポキシ樹脂、商品名"EPOMIK R-130"、エポキシ当量:183~193)100重量部に、架橋剤としてトリクロロプロパンを40モル%含むポリサルファイド重合体35重量部、

- 24 -

実施例12において、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノールの配合量をゼロにして、モルタルに対する曲げ接着強さ(握潤条件)を測定した。結果は表2にまとめた。

#### 比較例 7

ビスフェノールA型エポキシ樹脂(三井石油化学エポキシ樹脂、商品名"EPOMIK R-130"、エポキシ当量:183~193)100重量部に、フェノール変性キシレンジアミン35重量部を混合して、モルタルに対する曲げ接着強さ(握潤条件)を測定した。結果は表2にまとめた。

表 1

	モルタル型鋼面に対する曲げ接着強さ		5℃*24時間後の 引張りせん断接着強さ
	20℃*2日硬化	20℃*7日硬化	
実施例 1	63 kg/cm <sup>2</sup> モルタル破壊	48 kg/cm <sup>2</sup> モルタル破壊	53 kg/cm <sup>2</sup>
実施例 2	41 kg/cm <sup>2</sup> モルタル破壊	58 kg/cm <sup>2</sup> モルタル破壊	50 kg/cm <sup>2</sup>
実施例 3	39 kg/cm <sup>2</sup> モルタル破壊	61 kg/cm <sup>2</sup> モルタル破壊	39 kg/cm <sup>2</sup>
実施例 4	55 kg/cm <sup>2</sup> モルタル破壊	55 kg/cm <sup>2</sup> モルタル破壊	42 kg/cm <sup>2</sup>
実施例 5	30 kg/cm <sup>2</sup> モルタル破壊	40 kg/cm <sup>2</sup> モルタル破壊	53 kg/cm <sup>2</sup>
実施例 6	50 kg/cm <sup>2</sup> モルタル破壊	53 kg/cm <sup>2</sup> モルタル破壊	27 kg/cm <sup>2</sup>
実施例 7	42 kg/cm <sup>2</sup> モルタル破壊	45 kg/cm <sup>2</sup> モルタル破壊	41 kg/cm <sup>2</sup>
実施例 8	61 kg/cm <sup>2</sup> モルタル破壊	60 kg/cm <sup>2</sup> モルタル破壊	43 kg/cm <sup>2</sup>
実施例 9	63 kg/cm <sup>2</sup> モルタル破壊	64 kg/cm <sup>2</sup> モルタル破壊	38 kg/cm <sup>2</sup>
比較例 1	1 kg/cm <sup>2</sup> 接着面破壊	10 kg/cm <sup>2</sup> 接着面破壊	6 kg/cm <sup>2</sup>
比較例 2	8 kg/cm <sup>2</sup> 接着面破壊	10 kg/cm <sup>2</sup> 接着面破壊	3 kg/cm <sup>2</sup>

- 27 -

表 2

	モルタル型鋼面に対する曲げ接着強さ	
	20℃*2日硬化	20℃*7日硬化
実施例 10	35 kg/cm <sup>2</sup> モルタル破壊	59 kg/cm <sup>2</sup> モルタル破壊
実施例 11	45 kg/cm <sup>2</sup> モルタル破壊	57 kg/cm <sup>2</sup> モルタル破壊
実施例 12	53 kg/cm <sup>2</sup> モルタル破壊	59 kg/cm <sup>2</sup> モルタル破壊
実施例 13	34 kg/cm <sup>2</sup> モルタル破壊	44 kg/cm <sup>2</sup> モルタル破壊
実施例 14	61 kg/cm <sup>2</sup> モルタル破壊	75 kg/cm <sup>2</sup> モルタル破壊
比較例 3	10 kg/cm <sup>2</sup> 接着面破壊	48 kg/cm <sup>2</sup> モルタル破壊
比較例 4	2 kg/cm <sup>2</sup> 接着面破壊	6 kg/cm <sup>2</sup> 接着面破壊
比較例 5	19 kg/cm <sup>2</sup> 接着面破壊	53 kg/cm <sup>2</sup> モルタル破壊
比較例 6	4 kg/cm <sup>2</sup> 接着面破壊	3 kg/cm <sup>2</sup> 接着面破壊
比較例 7	5 kg/cm <sup>2</sup> 接着面破壊	10 kg/cm <sup>2</sup> 接着面破壊

- 28 -

## 手続補正書

昭和 60.11.-6  
年 月 日

特許庁長官 宇賀道 郎 殿

## 1. 事件の表示

昭和59年 特許願 第270620号

## 2. 発明の名称

エボキシ樹脂接着剤

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都中央区日本橋本石町3丁目6番地

名称 東レチオコール株式会社

代表取締役社長 清水 北 雄

## 4. 代理人

住所 東京都中央区日本橋本石町2丁目2番地

東レ株式会社内

氏名 (7056) 弁理士 大村 昇

## 5. 補正命令の日付 自発

## 6. 補正により増加する発明の数 なし

## 7. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

## 8. 補正の内容

- 1 -

## 明 細 書 中

## (1) 第9頁12行

$$\begin{array}{ccccccc} \text{—CH}_2 & \overset{|}{\text{C}}\text{H} & \text{CH}_2 & \text{OCH}_2 & \text{OCH}_2 & \overset{|}{\text{C}}\text{H} & \\ & & & & & & \text{CH}_2\text{—} \end{array}$$

$$\begin{array}{ccccccc} \text{—CH}_2 & \overset{|}{\text{C}}\text{H} & \text{CH}_2 & \text{OCH}_2 & \overset{|}{\text{C}}\text{H} & \text{CH}_2\text{—} & \\ & & & & & & \end{array}$$

と補正する。

## (2) 第11頁8行

「トラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエ」を

「トラミン、テトラエチレンペンタミン、メチルアミノプロピルアミン、ペンタエ」と補正する。

## (3) 第11頁15行

「ニリン、ベンジルアミンなどの芳香環をもつ一級」を

「ニリン、N-ベンジルエチレンジアミン、ベンジルアミンなどの芳香環をもつ一級」と補正する。

## (4) 第16頁6行、第18頁8行、第19頁6行、第22頁12行、第23頁8行、第24頁4行

- 2 -

行および第26頁6行

「三井石油化学エボキシ樹脂」を

「三井石油化学工業樹脂」と補正する。